



253337

P A T E N T E
D E
I N V E N C I O N

por "PROCEDIMIENTO DE HILATURA PARA POLIMEROS VISCOELASTICOS EN PARTICULAR POLIMEROS OLEFINICOS DE ALTO PESO MOLECULAR", a favor de la firma italiana MONTECATINI, Societa Generale per l'Industria Mineraria e Chimica, domiciliada en MILAN (Italia), Via F. Turati, 18.

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

El invento que aquí se presenta se refiere a métodos y dispositivos para hilar polímeros viscoelásticos, en particular polímeros olefinicos de alto peso molecular.

- Es sabido que pueden obtenerse fibras sintéticas a base de substancias polímeras cuando éstas se hallan en estado de fusión o en dispersión o solución concentrada. Sin embargo, el procedimiento de hilatura difiere según el comportamiento reológico del polímero empleado. Así, por ejemplo, el "nylon" y el "terylene", que en estado de fusión son casi flúidos newtonianos, requieren una técnica distinta de la
- 5.
- 10.

253337



que debe usarse para los polímeros olefínicos tales como el polietileno, el polipropileno y el polistireno, los cuales son, por el contrario, flúidos considerablemente no newtonianos.

5. Los materiales que tienen características elásticas y viscosas se llaman materiales viscoelásticos. Estos materiales se caracterizan adecuadamente por su módulo elástico y valor de viscosidad, o también por la cifra de viscosidad y la relación viscosidad/módulo elástico, que se llama "tiempo de relajación".
10. Los polímeros de alto peso molecular, y más particularmente los polímeros olefínicos, son materiales viscoelásticos, pero para mostrar sus características de deformación no es suficiente un solo tiempo de relajación y por lo general se requiere un espectro de tiempos de relajación.
15. Aumentando la temperatura, el espectro cambia hacia tiempos de relajación inferiores. Algunos polímeros tienen, incluso a temperaturas muy superiores a su punto de fusión, tal componente elástico y por tanto tales tiempos de relajación, que en los fenómenos reológicos del proceso de hilado participan a la vez componentes viscosos y elásticos.
20. Las substancias viscoelásticas en circulación se comportan presentando una viscosidad aparente que decrece a medida que aumentan los esfuerzos cortantes producidos por la circulación o corriente. Los polímeros muy viscoelásticos muestran por consiguiente, incluso en estado de fusión, un comportamiento reológico considerablemente no newtoniano. Exigen un procedimiento particular de hilatura, cuyo punto capital reside en el cabezal extrusor.
25. Es uno de los objetos del invento que aquí se presen
- 30.



- ta el proporcionar un nuevo procedimiento para hilar polímeros viscoelásticos en el cual se emplean hileras de extrusión que son substancialmente distintas a las hileras convencionales y permiten hilar dichos polímeros para obtener fibras que tienen propiedades mecánicas particulares sin experimentar fenómenos de degradación o sin necesidad de recurrir a operaciones complejas que implican la disolución de los polímeros antes de su extrusión.
- 5.
- Este invento proporciona un método para hilar polímeros viscoelásticos por extrusión mediante hileras y estirado en la columna en el cual los agujeros de la hilera tienen un diámetro de 0,5 mm por lo menos y una longitud tal que la relación longitud/diámetro es de 1 por lo menos.
- 10.
- El invento proporciona además una hilera para hilar polímeros viscoelásticos que está provista de agujeros con un diámetro de 0,5 mm por lo menos y una longitud tal que la relación longitud/diámetro es de 1,0 por lo menos.
- 15.
- De preferencia el diámetro es de 0,7 a 1,0 mm y la relación longitud/diámetro es de 1,1 a 30.
- 20.
- Este invento resulta particularmente útil para hilar polímeros alfaolefínicos isotácticos, por ejemplo polipropileno, dotado de una viscosidad intrínseca de 1 por lo menos, polistireno y polietileno.
- 25.
- Cuando un polímero viscoelástico fundido sale del agujero de la hilera, experimenta un estirado considerable en la columna. Esta fase de la hilatura es extremadamente delicada, porque de ella dependen la regularidad y la continuidad del filamento. La posibilidad de estirar el filamento en la columna es evidentemente función de ciertos factores tales como la naturaleza del polímero y las velocidades
- 30.



de paso. Las velocidades de paso están regidas en general por la extensión de producción que se requiere, mientras que el límite superior de temperatura depende de las características del polímero (por ejemplo, de su estabilidad térmica).

5. Las dimensiones geométricas del agujero son otra variable que hasta la fecha se ha descuidado y que puede tener importancia señalada para los polímeros viscoelásticos. Por medio de hileras provistas de agujeros que tengan diámetro y/o longitud adecuada pueden hilarse los polímeros viscoelásticos en condiciones que no pueden emplearse con las hileras convencionales.

El invento y las teorías relacionadas con él se describirán a continuación con mayor detalle. Se hace referencia a los dibujos acompañantes, en los cuales :

15. Las figuras 1 y 1' son una vista en sección y una vista de plano, respectivamente, de una hilera convencional.

Las figuras 2 y 2' son una vista en sección y una vista de plano, respectivamente, de una hilera de acuerdo con el invento.

20. Las figuras 3 y 4 son gráficas en que se trata el número de un filamento en relación a la velocidad de paso.

Las figuras 5 y 6 son vistas en sección de un agujero de hilera.

25. La figura 7 es una gráfica en la cual el gradiente crítico V^+ (que más adelante se define) está trazado en relación con la temperatura.

Y la figura 8 es una gráfica que muestra la degradabilidad del polímero.

30. En las figuras 1 y 1' y 2 y 2', 1 es el diámetro del agujero de hilera, 2 la entrada del agujero, 3 la longitud

253337



del mismo, 4 el lugar de los centros y 5 otra vez la entrada del agujero.

- Para mayor facilidad de compresión, supongamos que un polímero causa posiblemente de la degradación térmica, no tolera una temperatura superior a T_m ; esto implica necesariamente una limitación de su estiraje en la columna, y esta limitación puede ser excesivamente restrictiva en relación al número del filamento. Ahora bien, se ha descubierto que por medio de la selección adecuada de las características geométricas de la hilera puede evitarse esta limitación dentro de ciertos límites, con lo que se obtiene un filamento de número aceptable. Al parecer, cuanto menor es el diámetro de la hilera, más fácilmente puede obtenerse un filamento de número bajo. Pero esta solución no siempre es aceptable, ya que con frecuencia requiere presiones excesivas e implica irregularidades en el producto extruido, como se expondrá más adelante.

Mucho menos evidente es, en cambio, la posibilidad de obtener filamentos de número bajo empleando únicamente hileras dotadas de agujeros que tienen mayor longitud.

- En la figura 3 constan los números más bajos en deniers (sobre las ordenadas) que se obtienen hilando un polímero de alto peso molecular a temperatura de 320°C con 3 tipos de hileras que poseen el mismo diámetro, como función de la velocidad de paso en g/minuto (sobre las abscisas). La curva 1 se refiere al empleo de una hilera en la cual la longitud de los agujeros es igual al diámetro; la curva 2 se refiere a una hilera en la que la longitud es igual al diámetro; la curva se refiere a una hilera en la cual la longitud de los agujeros es 6 veces mayor que el diámetro; la curva 3 se refiere a una hilera en la cual la longitud es 20 veces mayor que el diámetro.

- De esta gráfica resulta evidente que, a fin de obte-

253337



ner un número de 9 deniers, ya que no puede excederse de una temperatura de 320° , el hilo deseado únicamente puede lograrse con la hilera cuya longitud es 20 veces mayor que el diámetro.

5. En la figura 4 hay una gráfica similar a la de la figura 3, pero que se refiere a un polímero de peso molecular medio, hilado a una temperatura de 200°C .

- Supongamos ahora un polímero, por ejemplo polipropileno de peso molecular medio, que puede hilarse a una temperatura que permite obtener los números deseados, empleando hileras convencionales. Se compararon los filamentos obtenidos con ambos tipos de hileras en lo que respecta a su regularidad, por medio de un aparato de Uster, y se comprobó que los filamentos obtenidos con las hileras cortas (por ejemplo, las convencionales) tenían una irregularidad media de 10 a 15%, mientras que los filamentos obtenidos con hileras largas (es decir, de conformidad con este invento) tenían una irregularidad de 1 a 4%.

- La posibilidad de mejorar la regularidad o de lograr números más bajos por medio del empleo de hileras dotadas de agujeros largos es característica de los flúidos viscoelásticos únicamente.

- Los flúidos viscoelásticos, si se extruyen por un agujero, dan un filamento extruído dotado de diámetro mayor que el del agujero por el cual fue extruído; este aumento puede incluso ser considerable. Se ha demostrado que este aumento es una función decreciente del incremento de longitud del agujero.

- Estos datos experimentales pueden explicarse a base del comportamiento de un flúido viscoelástico durante la ex-



253337

trusión.

- Si definimos con estiramiento efectivo la relación entre la sección del producto extruído no estirado y la sección del filamento obtenido, tenemos este resultado: con hileras dotadas de igual diámetro, pero diferente longitud, y actuando con igual temperatura y velocidad de paso, aunque los números mínimos obtenibles son diferentes (véanse las figuras 3 y 4) la relación de estiramiento efectivo definida antes es la misma para todas las hileras. Está por tanto claro el porqué pueden obtenerse números más bajos con hileras largas, y la posibilidad de lograr filamentos que son más regulares (en comparación con los filamentos del mismo número obtenidos mediante hileras cortas), estando menos estirados, mediante el empleo de hileras largas, puede apreciarse, aunque no sea completamente claro.

- El fenómeno de la dependencia de la sección del producto extruído respecto a la longitud del agujero puede explicarse por una interpretación analítica que se expresa como hipótesis simplificada. Consideremos con este objeto el agujero representado en la figura 5. En esta figura, 1 indica la longitud del agujero y 2 la entrada de la embocadura.

- La teoría de extrusión por agujeros con embocadura introduce una corrección que afirma, básicamente, que puede despreciarse la embocadura con tal de que el agujero tenga la longitud $L + nR$ (en lugar de L), siendo R el radio del agujero ($R = D/2$) y n una constante que se determina experimentalmente y que, por ejemplo, para el polipropileno y con las hileras empleadas por nosotros es de 7.

- Por consiguiente, en esta discusión tomaremos en consideración un agujero tal como el representado en la figura

253337



6. En esta figura, 1 es la longitud efectiva del agujero y 2 la longitud suplementaria correspondiente a la embocadura.

5. El material polimérico fundido, cuando se le exprime de un tubo con diámetro D_0 a un agujero con diámetro D , se somete a un sistema de esfuerzos que a continuación se analizarán con mayor detalle. Sentemos aquí algunas hipótesis que simplificarán la discusión sin alterar la esencia del problema.

10. 1) En lugar de considerar un agujero de extrusión con embocadura, supondremos que la hilera de extrusión tiene una longitud de $L + nR$ en vez de L (véase lo dicho antes).

15. 2) No tomamos en consideración la dependencia de la velocidad del hilo fluido respecto a la distancia desde el eje del agujero; consideramos solamente una velocidad media V .

3) Asumimos que el sistema está descrito por un solo elemento Maxwell (resorte y pistón en serie) con G y η constantes (y tiempo de relajación $\tau = \eta/G$), en que G es el módulo de elasticidad y η la viscosidad.

20. 4) El polímero fundido se considera fluido no compresible.

25. Con estas premisas, consideremos un pequeño cilindro de diámetro D_0 y altura δ_0 ; a fin de entrar en el agujero que tiene un diámetro $D < D_0$, dicho pequeño cilindro debe deformarse y asumir una longitud $\delta = \delta_0 (D_0/D)^2$, en vista del punto 4.

30. También podemos decir que dicho pequeño cilindro se ha elongado instantáneamente (pues no hay embocadura de δ_0 a δ): si asumimos la cantidad $\epsilon = \ln (\delta/\delta_0)$ como medida de la deformación (véase, por ejemplo, N. Reiner, "Deformation

253337



and Flow", Londres, H.K. Lewis & Co Ltd., 1949, pág. 164), el esfuerzo necesario será entonces $\sigma_0 = G \ln (\delta / \delta_0)$.

5. Ahora bien, debido a la naturaleza viscoelástica del sistema y puesto que está descrito por un elemento Maxwell, en el intervalo de tiempo t_0 transcurrido entre la entrada en el agujero y la salida de él, el esfuerzo, ya que la deformación permanece constante a causa de las propiedades bien conocidas del elemento Maxwell, disminuye según la ecuación

10.
$$\sigma(t) = \sigma_0 \exp(-t/\tau) \quad (1)$$

siendo σ_0 el esfuerzo inicial y τ el tiempo de relajación.

En nuestro caso el esfuerzo en la salida del agujero será

$$\sigma(t_0) = G \ln (\delta / \delta_0) \exp(-t_0/\tau) \quad (2)$$

15. Puede demostrarse fácilmente que, dado que en la salida del agujero no se obliga a que la deformación permanezca constante, el cilindro pequeño se vuelve más corto (y por tanto, ya que se ha asumido que es incompresible, su diámetro se vuelve mayor para que el volumen permanezca constante).

20. Si indicamos por δ' la longitud del cilindro pequeño que sale del agujero, puede demostrarse que :

$$\ln (\delta / \delta') = \sigma(t_0) / G = \ln (\delta / \delta_0) \exp(-t_0/\tau) \quad (3)$$

Ahora bien, si D' es el diámetro del filamento a la salida del agujero, tendremos $\delta / \delta' = (D' / D)^2$. Análogamente, como hemos visto ya, $\delta / \delta_0 = (D_0 / D)^2$. Además, será :

25.
$$t_0 = (L + nR) / V \quad (4)$$

siendo Q el flujo o paso volumétrico por el agujero.

La ecuación (3) puede escribirse también :

$$\ln(D' / D) = \ln(D_0 / D) \exp[-Q(L+nR) / R^2 \eta Q] \quad (3')$$

30. Indiquemos ahora por p la relación máxima de estira



253337

miento en la columna para ciertos valores fijos de temperatura (y por consiguiente de η y G) y de gradiente de velocidad, es decir, una relación de estiramiento que puede alcanzarse prácticamente cuando el aumento de diámetro es despreciable (por ejemplo, cuando $G(L+nR\pi R^2/\eta) \gg 1$).

5.

Si existe engrosamiento, la sección terminal más baja del filamento será

$$A = (\pi/4) D'^2/\rho_{\infty} = (A_0/\rho_{\infty})\gamma^2 \quad (5)$$

donde A_0 es la sección del agujero y $\gamma = D'/D$ es el factor de aumento.

10.

En la práctica, la relación de estiramiento en la columna se deriva de $\rho = A_0/A$, y por consiguiente de la ecuación (5) se obtiene

$$\rho = \rho_{\infty}/\gamma^2 \quad (6)$$

15.

Por (5) y (6) puede verse que, siendo A_0 y ρ_{∞} iguales, cuanto menor es el engrosamiento, tanto menor es la sección mínima y tanto mayor la relación de alargamiento.

Puesto que, a base de (3'), cuanto mayor es L tanto menor es γ , siendo iguales todas las demás condiciones, el resultado es que pueden obtenerse filamentos más y más delgados por medio del aumento de L .

20.

De las consideraciones anteriores pueden sacarse las deducciones siguientes :

1) Cuanto menor es el tiempo de relajación, tanto menor es el engrosamiento, si se mantienen iguales la velocidad de paso y el tamaño del agujero. Será conveniente determinar la dependencia del tiempo de relajación respecto a la temperatura y el peso molecular, a fin de escoger las condiciones más adecuadas (para las finalidades del proceso de extrusión) de estas dos variables.

25.

30.

253337



2) El engrosamiento está asociado al componente elástico del material: si está ausente ($G = \infty$), es decir, si el fluido es un fluido newtoniano, el engrosamiento está ausente.

5. 3) El diámetro D_0 desempeña un papel menos importante: D_0/D es, en efecto, mucho mayor que 1, de modo que la función $\ln(D_0/D)$ presenta escasas variaciones cuando se varía esta relación.

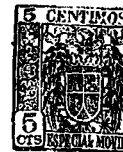
10. De estos resultados, y a la luz de las hipótesis antes mencionadas, pueden sacarse las deducciones que siguen.

15. Si la embocadura se toma explícitamente en cuenta, el resultado es que el esfuerzo en la embocadura del agujero no es $G \ln(D_0/D)^2$, sino inferior, ya que se ha efectuado en la embocadura una pequeña relajación; esto solamente modificará el coeficiente de la exponencial en la ecuación (3), en la cual, sin embargo, \underline{n} es cero en este caso.

20. Si deseamos tomar también en cuenta el hecho de que la velocidad de los hilos fluidos dentro del tubo no es constante, bastará considerar el engrosamiento para cada espacio hueco comprendido entre los radios \underline{r} y $\underline{r} + \underline{dr}$ e integrar este engrosamiento entre 0 y R; en consecuencia variará el coeficiente numérico de $G(L+nR)R^2/\eta Q$ en la ecuación (3'), pero la substancia de la discusión anterior no experimenta modificación.

25. Si el sistema no es un elemento Maxwell único sino una distribución continua de elementos Maxwell en paralelo, el tratamiento analítico se vuelve entonces mucho más complejo, pero puede afirmarse básicamente que las líneas generales del fenómeno permanecen invariables, con la observación
30. de que el engrosamiento ya no se efectúa instantáneamente si

253337



no con cierta demora, o sea, en otras palabras, que el punto de mayor engrosamiento no se halla en la superficie del agujero, sino un poco más abajo.

5. Por último, en vista de la presión implicada en los procesos de hilatura y del elevado valor del coeficiente de compresibilidad, la hipótesis de la deformación a volumen constante puede considerarse válida en este caso práctico.

10. Las consideraciones y conclusiones que anteceden sirven para ilustrar las ventajas de emplear, en conformidad con este invento, hileras provistas de agujeros que tengan una relación longitud/diámetro mayor que 1.

15. Sin embargo, estas consideraciones se han desarrollado independientemente de los valores específicos que puedan asumir las mencionadas cantidades. No investigamos si, para mejor hilar los polímeros en cuestión, existen valores óptimos o críticos para una o para ambas cantidades examinadas, o si, a tenor de las características de algunos polímeros particulares, hay que tomar en cuenta ciertos valores mínimos o máximos. Esto se debe a que el problema fue examinado previamente con independencia de las características típicas de los polímeros en cuestión y de su peso molecular.

20. También se ha descubierto que en el caso de los polímeros viscoelásticos que poseen alta viscosidad intrínseca el valor del diámetro del agujero de hilera no debe ser menor que un determinado valor inferior.

25. Esta particularidad del invento se ilustrará haciendo referencia a un polímero particularmente interesante, a saber, el polipropileno isotáctico, para el cual se ha tropezado hasta ahora con algunas dificultades en el hilado por extrusión, a causa de su gran degradabilidad, la cual, como
- 30.

253337



se describe en solicitudes anteriores de patente, hacía necesario disolver primeramente el polímero de alto peso molecular en un disolvente y luego hilar esta solución bien por método seco o por método húmedo.

5. Se ha descubierto ahora que pueden obtenerse fibras dotadas de características mecánicas notablemente elevadas a base de polímeros viscoelásticos con gran viscosidad intrínseca, más particularmente a base de polímeros de propileno de alto peso molecular, por medio de la extrusión con hileras provistas de agujeros que tengan diámetros mayores de 0,5 mm y una relación longitud/diámetro de 1 por lo menos.

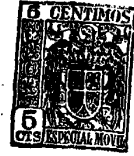
10. Las consideraciones generales que siguen ilustrarán esta característica del invento que aquí se expone. En la extrusión de un polímero fundido existe un gradiente crítico de la velocidad de flujo o paso V^+ , por encima del cual el producto extruido no asume forma cilíndrica, sino forma espiraloide irregular. Este gradiente crítico V^+ de la velocidad de paso para un polímero dado depende de:

15. a) la temperatura; más particularmente, aumenta exponencialmente a medida que sube la temperatura;
20. b) el peso molecular medio; más particularmente, aumenta a medida que desciende el peso molecular.

- Como se ha demostrado experimentalmente en la extrusión de polímeros para la producción de fibras, la formación de un producto extruido que tenga forma espiraloide debe evitarse, ya que en estas condiciones no puede efectuarse el estiramiento en la columna de hilado a fin de obtener filamentos suficientemente delgados, tales como se requieren en la producción de fibras textiles.

25. Además si se tiene en cuenta que, por motivos econó-
- 30.

253337



micos obvios, las velocidades de paso deben ser altas, ocurre que si llamamos Q_0 a la velocidad mínima de paso necesaria para que el proceso de hilatura sea económicamente ventajoso, la extrusión debe efectuarse en condiciones tales que

$$\frac{4Q_0}{\pi R^3 \delta} < v^+ \quad (7)$$

5. en donde R es el radio del agujero y δ la densidad ($4Q/\pi R^3 \delta$ es la expresión del gradiente medio de rapidez de paso).

Por consiguiente, de la ecuación (7) se deduce que debemos actuar en condiciones tales que

$$R^3 v^+ > \frac{4Q_0}{\pi \delta} \quad (7')$$

10. A fin de aumentar la cantidad $R^3 v^+$, podemos actuar, en conformidad con lo que se ha dicho antes, de una de estas maneras :

- a) aumentando el radio del agujero de hilera
- b) aumentando la temperatura de extrusión
- c) empleando un polímero de peso molecular inferior.

15. Con los polímeros viscoelásticos en general, o más particularmente con polipropileno de alta viscosidad, para un valor dado de peso molecular, a fin de aumentar la cantidad $R^3 v^+$ podemos aumentar o bien la temperatura o bien R (o, si es necesario, ambas).

20. Pero, como es sabido, el polipropileno isotáctico resulta un polímero fácil de degradar por el calor: por consiguiente, un aumento de temperatura puede causar una gran disminución de peso molecular, con lo que se obtiene un filamento de bajo peso molecular a base de un polímero de partida



253337

de alto peso molecular.

Por lo tanto, para extruir un polímero de alto peso molecular y obtener un filamento de alto peso molecular, la única posibilidad (a menos que se recurra a procedimientos de hilado en solución) es la extrusión a temperaturas no demasiado altas, de modo que pueda eliminarse o reducirse la degradación, y al mismo tiempo el aumento de R hasta un valor que satisfaga la ecuación (7') para el valor Q_0 preestablecido.

5.

10.

A fin de ilustrar mejor estas consideraciones, examinemos los resultados experimentales obtenidos con un polipropileno que tiene una viscosidad intrínseca (determinada en tetrahidronaftaleno) de 3,5.

15.

La figura 7 muestra la variación del gradiente crítico V^+ (en las ordenadas) de este polipropileno como función de la temperatura (en las abscisas), mientras en la figura 8 constan cuatro curvas de degradabilidad a cuatro temperaturas diferentes como función de diversos tiempos de permanencia del mismo polímero a dicha temperatura. La degradabilidad

20.

está expresada como relación porcentual de la viscosidad del polímero determinada después de un tiempo mínimo dado de permanencia a una temperatura dada (es decir, una viscosidad que llamamos "viscosidad inicial") respecto a la viscosidad asumida gradualmente por el polímero fundido cuando aumenta

25.

el tiempo de permanencia a dicha temperatura.

30.

Más particularmente, la curva 1 se refiere a tiempos de permanencia a temperatura de 180°C , la curva 2 se refiere a una temperatura de 300°C , la curva 3 a una temperatura de 320°C y la curva 4 a una temperatura de 330°C . La degradación aumenta manifiestamente a medida que aumenta la tempera

253337



tura, mientras los tiempos de permanencia siguen iguales.

Teniendo en cuenta que el tiempo de permanencia del polímero a la temperatura de extrusión en una extruñdora es de unos 15 minutos, en nuestro caso será necesario no exceder de 320°; en efecto, a 330°C la variación de viscosidad del polímero fundido dentro de unos 15 minutos de permanencia a la temperatura de extrusión, es muy grande; actuando a 330°C se obtendría una gran degradabilidad térmica y falta de homogeneidad del peso molecular del filamento.

5. A 320°C, V^+ es 220 seg^{-1} ; asumiendo para Q_0 un valor de 0,6g/minuto para cada agujero, hallamos que D debe exceder de 0,7 mm; este valor es claramente elevado para el radio del agujero en comparación con los empleados en general para preparar otras fibras por hilatura de la masa fundida.

10. Sin embargo, el valor alto de R es necesario, aunque no sea una condición completamente suficiente; en efecto, no basta que la fibra extruñda tenga forma cilíndrica, sino que además se necesita que el estiramiento pueda realizarse en la columna de hilado para obtener fibras cuyo número en deniers no exceda de 10, ya que de lo contrario, por el estiramiento en caliente consecutivo, no es posible obtener un número inferior a 2 deniers/filamento, necesario para las aplicaciones textiles en el campo del algodón.

15. Para efectuar este gran estiramiento es necesario emplear hileras provistas de agujeros especiales que están caracterizados por un valor grande de R en adición a la longitud L.

20. Los ejemplos que se dan a continuación sirven para ilustra el invento.

25. Los ejemplos que se dan a continuación sirven para ilustra el invento.



253337

EJEMPLO 1

A base de un polipropileno isotáctico que tiene una viscosidad intrínseca de 3,27 (en tetrahidronaftaleno a 135°) y un contenido isotáctico de 95% (residuo después de la extracción con n-heptano durante 24 horas en un extractor Kumagawa), nos proponemos obtener un filamento de polipropileno que tenga una viscosidad intrínseca superior a 2.

A causa de los tiempos de permanencia del polímero a la temperatura de extrusión y a causa de la degradabilidad del polímero incluso estabilizado, no pasamos de 320°C.

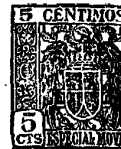
Además, como la velocidad mínima de paso para cada agujero debe ser de 0,6 g/minuto, a causa de los requerimientos de la producción, se ha comprobado que:

- a) empleando hileras con agujeros de un diámetro comprendido entre 0,3 y 0,7 mm, el polímero extruido tiene una forma espiraloide y no puede ser extendido en la columna.
- b) empleando hileras con agujeros de 0,8 mm de diámetro, el producto extruido presenta forma cilíndrica y puede ser estirado muy fácilmente si la hilera tiene una longitud de 16 mm.

En el caso b) tenemos :

presión de extrusión	66 kg/cm ²
número	9,45 deniers
velocidad de paso	0,64 g/minuto

Este hilo se estira en caliente con una relación de 1:4,65, obteniéndose así un hilo con un número de 2,05 deniers, una resistencia tensil de 7 g/denier y un alargamiento a la rotura de 38%.



253337

EJEMPLO 2

Se extruyó a 300°C con una velocidad de paso de 0,60 g/minuto para cada agujero, por las mismas razones especificadas en el ejemplo 1, un polipropileno con 3,15 de viscosidad intrínseca y un contenido isotáctico de 92%.

5.

Con hileras dotadas de agujeros de 0,3 a 0,7 mm de diámetro no fue posible obtener hilo de interés práctico a causa de la presencia de la espiral.

Con hileras dotadas de agujeros de 0,8 mm de diámetro y 16 mm de longitud, se obtuvo un hilo de viscosidad intrínseca 2,31, que luego se estiró con una relación de 1:5 para obtener un hilo con un número de 3 deniers, una resistencia tensil de 7 g/denier y un alargamiento a la rotura de 45%.

10.

15.

Se efectuó un experimento semejante agregando 1% de negro de humo al polipropileno, y se obtuvo igual resultado.

EJEMPLO 3

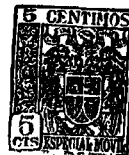
Se hiló a 280°C, con hileras dotadas de agujeros de 0,8 mm de diámetro y 16 mm de longitud, a una velocidad de paso de 0,7 g/minuto, un polipropileno con una viscosidad intrínseca de 2,5 y un contenido isotáctico de 89%, obteniéndose así un hilo con un número de 15 deniers. Este hilo se estiró luego con una relación de 1:5, obteniéndose así un número de 3 deniers, una resistencia tensil de 6,24 g/denier y un alargamiento a la rotura de 40%; la viscosidad intrínseca del hilo fue de 2,2.

20.

25.

Con hileras dotadas de agujeros de 0,3 a 0,7 mm de diámetro no fue posible obtener un filamento extruído regular y efectuar, por consiguiente, el estiramiento en la columna.

30.



253337

E J E M P L O 4

5. Se hiló a 280°C, con hileras provistas de agujeros de 0,8 mm de diámetro y 0,8 mm de longitud, a una velocidad de paso de 1,0 g/minuto, un polipropileno con una viscosidad intrínseca de 2,5 y un contenido isotáctico de 89%. El hilo obtenido presentó un número de 16 dineros y una viscosidad intrínseca de 1,9.

10. Se estiró este hilo con una relación de 1:5 y se obtuvo así un hilo con un número de 3,2 deniers, una resistencia tensil de 5,4 g/denier y un alargamiento a la rotura de 47%.

15. Con hileras provistas de agujeros de 0,3 a 0,7 mm de diámetro no fue posible obtener un filamento extruído regular y efectuar, por consiguiente, el estiramiento en la columna.

E J E M P L O 5

20. Se extruyó a 200°C, por una hilera provista de 60 agujeros de 0,8 mm de diámetro y 16 mm de longitud, un polipropileno dotado de 1,27 de viscosidad intrínseca (determinada en tetrahidronaftaleno a 135°C) y 96% de contenido isotáctico (residuo después de la extracción con n-heptano durante 24 horas en un extractor Kumagawa).

25. Se obtuvo, devanándolo a la velocidad de arrollamiento de 600 m/minuto, un hilo compuesto por filamentos de un número de 10 deniers. Este hilo fue estirado en caliente con una relación de 1:54, obteniéndose así un hilo con un número de 1,8 deniers, una resistencia tensil de 5 g/denier y un alargamiento a la rotura de 20%.

30. En las mismas condiciones de temperatura y velocidad de paso, con hileras provistas de agujeros de 0,8 mm de diá-



253337

metro y 0,8 mm de longitud, no fue posible obtener un hilo de un número de 10 deniers, a causa de las frecuentes rupturas en la columna.

EJEMPLO 6

5. Se extruyó a 230°C mediante una hilera provista de 60 agujeros un polipropileno con 1,27 de viscosidad intrínseca y 96% de contenido isotáctico. Cuando se emplearon hileras provistas de agujeros de 0,8 mm de diámetro y 0,8 mm de longitud, no fue posible obtener un hilo de un número de 10 deniers/filamento con una velocidad de arrollamiento de 600 m/minuto.

10. Con hileras provistas de agujeros de 0,8 mm de diámetro y 16 mm de longitud y manteniendo igual la velocidad de paso, se obtuvo un hilo de 5 deniers/filamento a una velocidad de arrollamiento de 1200 m/minuto.

15. Con la hilera provista de agujeros de 0,8 x 0,8 la relación de estiramiento fue de $R = 400$, mientras con la hilera provista de agujeros de 0,8 x 16 la relación de estiramiento fue de $R = 800$.

20. Debe agregarse que el valor de Υ (factor de engrosamiento) para la extrusión por la hilera provista de agujeros de 0,8 x 0,8 fue de 2,13, mientras que para la hilera provista de agujeros de 0,8 x 16 fue de 1,5 y que la relación efectiva ($p_{\infty} = p\Upsilon^2$) fue por consiguiente constante para ambas hileras y ascendió a 1800.

EJEMPLO 7

25. Se extruyó a 220°C por medio de una hilera de 30 agujeros un polietileno de baja presión, con un índice de fusión de 0,38 (definido conforme a ASTM D 1238/2T). Las extrusiones se efectuaron con velocidades de paso de 0,1 a 0,6 g/mi-

30.

253337



nuto para cada agujero. Empleando hileras provistas de agujeros de 0,8 mm de diámetro y 0,8 mm de longitud no fue posible obtener números inferiores a 50 deniers para cada filamento. Con hileras de 0,8 mm de diámetro y 16 mm de longitud, en cambio, se pudo obtener en la columna de hilado un número de 23 deniers/filamento.

5.

La relación del número es 2,2; la relación de la inversa de los cuadrados de los engrosamientos (1,6 y 1,1, respectivamente) es 2,1, en conformidad con la teoría antes discutida.

10.

El hilo de 23 deniers/filamento obtenido por medio de hileras largas se estiró luego en caliente, obteniéndose así un hilo con un número de 6 deniers/filamento, una resistencia tensil de 4 g/denier y un alargamiento a la rotura de 17%.

15.

EJEMPLO 8

Se extruyó un polietileno de alta presión, dotado de un índice de fusión de 7,5, mediante una hilera de 30 agujeros, a 210°C y con velocidades de paso de 0,1 a 0,9 g/minuto para cada agujero.

20.

En esta gama de velocidades de paso, con hileras provistas de agujeros de 0,8 mm de diámetro y 0,8 mm de longitud se obtuvieron números superiores a 120 deniers/filamento. El engrosamiento medio (γ) fue 1,8. A las mismas velocidades de paso y empleando hileras provistas de agujeros de 0,8 mm de diámetro y 16 mm de longitud pudieron obtenerse números de 65 deniers/filamento. El engrosamiento medio (γ) fue 1,3.

25.

La relación del número es, por consiguiente, 1,85 y la de la inversa de los cuadrados de los engrosamientos respectivos 1,9.

30.

253337



Así pues, para este polímero los datos experimentales coinciden también con la teoría antes mencionada. Además, el hilo presentó una resistencia tensil de 0,86 g/denier y un alargamiento a la rotura de 86%.

5. EJEMPLO 9

Se extruyó mediante una hilera de 30 agujeros, a 250°C y con velocidades de paso de 0,1 a 0,9 g/minuto para cada agujero, un poliestireno dotado de 0,966 de viscosidad intrínseca (en tolueno a 25°C). En este gama de velocidades de paso, empleando hileras provista de agujeros de 0,8 mm de diámetro y 0,8 mm de longitud el número mínimo obtenible fue de 14 deniers/filamento. En la misma gama de velocidades de paso, empleando hileras provistas de agujeros de 0,8 mm de diámetro y 16 mm de longitud fue posible obtener hilos con números de 8 deniers/filamento. Con las hileras cortas el estiramiento es inferior en un factor 1,75 al que puede obtenerse con hileras largas. El engrosamiento (γ) es 1,23 para la hilera de 16 mm de longitud y 1,6 para la hilera de 0,8 mm de longitud.

20. La inversa de los cuadrados de su relación es 1,7, en conformidad con la teoría.

Se estiró el hilo en caliente con una relación de 1:2, obteniéndose así un hilo dotado de un número de 4 deniers/filamento, una resistencia tensil de 4 g/denier y un alargamiento a la rotura de 15%.

25. EJEMPLO 10

Se extruyó a 270°C, con una máquina extrusora monofilar, a velocidades de paso de 3 g/minuto por agujeros de 1,5 mm de diámetro, un polipropileno dotado de una viscosidad intrínseca de 3 y un contenido isotáctico de 94%.

30.

253337



Se refrigeró luego en un baño templador el filamento extruído. Cuando los agujeros de la hilera tenían una longitud igual al diámetro, es decir, 1,5 mm, el filamento extruído parecía latir, durante el estiramiento en la columna, con una frecuencia fija y el hilo recogido presentaba irregularidades periódicas.

5.

Después se substituyó esta hilera por otra con agujeros de 1,5 mm de diámetro y 15 mm de longitud; entonces no se manifestó el latido o pulsación del filamento extruído y el monofilamento fue regular.

10.

EJEMPLO 11

Empleando un polipropileno dotado de una viscosidad intrínseca de 1,72 y un contenido isotáctico de 94%, una velocidad de paso de 0,6 g/minuto para cada agujero y habiendo comprobado la necesidad de extruir a 220°C y determinado el gradiente crítico de velocidad de paso a esta temperatura (unos 900 seg), se hiló el polímero mediante hileras provistas de agujeros de 0,5 mm de diámetro y 5 mm de longitud, obteniéndose así un filamento de 10 deniers, dotado de una viscosidad intrínseca de 1,54. Se estiró luego este monofilamento con una relación de 1,5, obteniéndose así un filamento con un número de 2 deniers, una resistencia tensil de 4,5 g/denier y un alargamiento a la rotura de 17%. Con hileras de menor diámetro de agujero, en las mismas condiciones de velocidad de paso y temperatura, se obtuvo un filamento extruído en forma espiral, que no pudo ser estirado en la columna.

15.

20.

25.

La invención, dentro de su esencialidad, puede ser desarrollada en otras formas de realización que difieran en detalle de la indicada a título de ejemplo en la descripción

30.

253337



a las cuales alcanzará igualmente la protección que se reca-
ba. Podrá, pues, realizarse con los medios y aparatos más
adecuados, por quedar todo ello comprendido en el espíritu
de las reivindicaciones.

= . =



5. Descrito el invento, se declaran nuevas las siguien-
tes reivindicaciones, con prioridad italiana Nº 16 769, del
12 noviembre 1.958 :
1. Procedimiento de hilatura para polímeros visco-
elásticos en particular polímeros olefínicos de alto peso mo-
lecular, caracterizado por el hecho de que polímeros que, en
estado de fusión o en soluciones, solos o mezclados entre sí,
se presentan como flúidos viscoelásticos dotados de un compo-
nente de elasticidad muy elevado y por consiguiente tienen
un flujo o paso diferente del de los flúidos newtonianos, se
hilan mediante hileras provistas de agujeros con una relación
longitud/diámetro superior a 1 y de preferencia comprendida
entre 1,1 y 30.
2. Procedimiento de hilatura, según la reivindica-
ción 1, caracterizado por el hecho de extruir polímeros iso-
tácticos alfaolefínicos, dotados de una viscosidad intrínse-
ca superior a 1,0 (determinada en tetrahidronaftaleno a 135°C),
mediante hileras provistas de agujeros de diámetro superior
a 0,5 mm y con una relación longitud/diámetro igual o supe-
rior a 1.
3. Procedimiento de hilatura, según las reivindica

253337



ciones 1 y 2, caracterizado por el hecho de que se emplean hileras provistas de agujeros de diámetro superior a 0,5 mm y de preferencia comprendido entre 0,7 y 1 mm.

5. 4. Procedimiento de hilatura según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por el hecho de que los agujeros de la hilera tienen una longitud axial tal que la relación longitud/diámetro es superior a 1.

5. Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado por el hecho de extruir polímeros de estireno.

10. 6. Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado por el hecho de extruir polímeros de etileno de baja o alta presión.

15. 7. Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado por el hecho de extruir polímeros isotácticos de propileno.

8. Procedimiento de hilatura para polímeros viscoelásticos en particular polímeros olefínicos de alto peso molecular.

20. Según se describe y reivindica en la presente memoria que consta de veinticinco hojas foliadas y escritas a máquina por un sola cara, acompañadas de cinco láminas de dibujos.

Madrid, a 11 de noviembre de 1.959

MONTECATINI, Società Generale per l'Industria Mineraria e Chimica

p. a.

[Faint signature]

tr : sb
R/.ag.

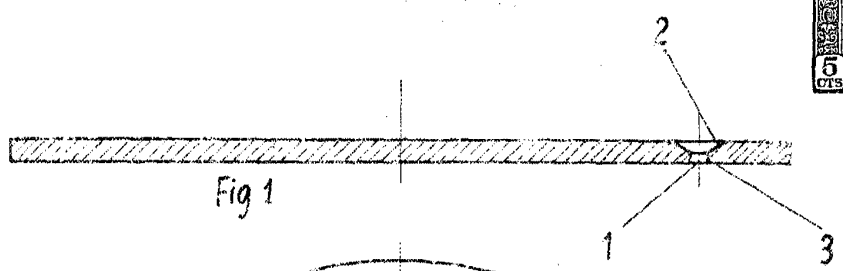


Fig 1

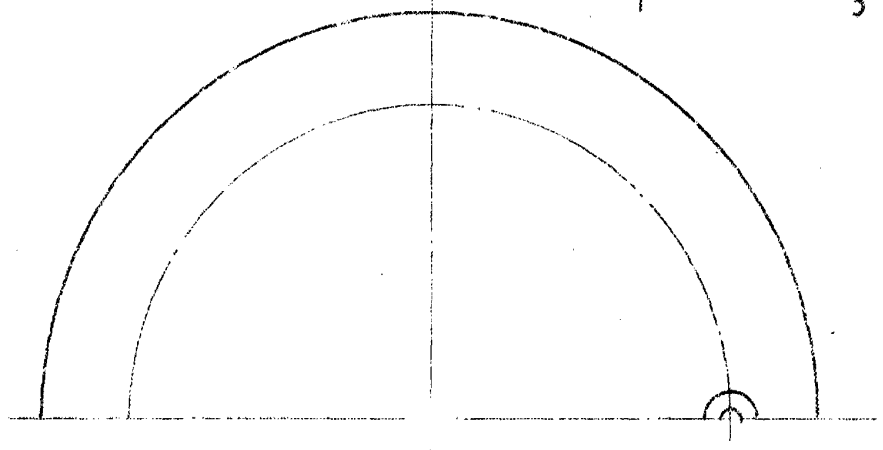


Fig 1'

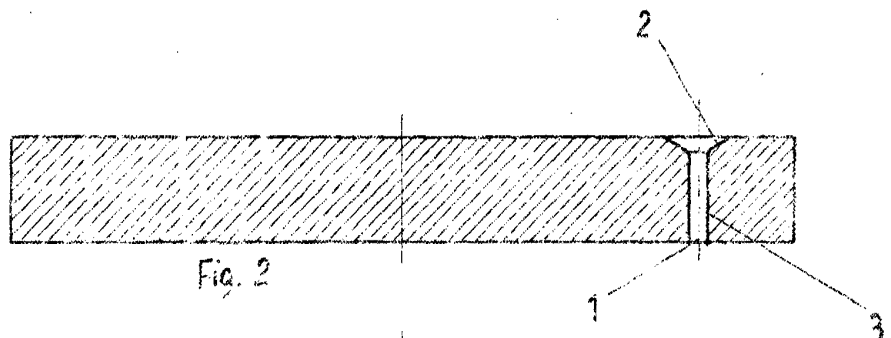


Fig. 2

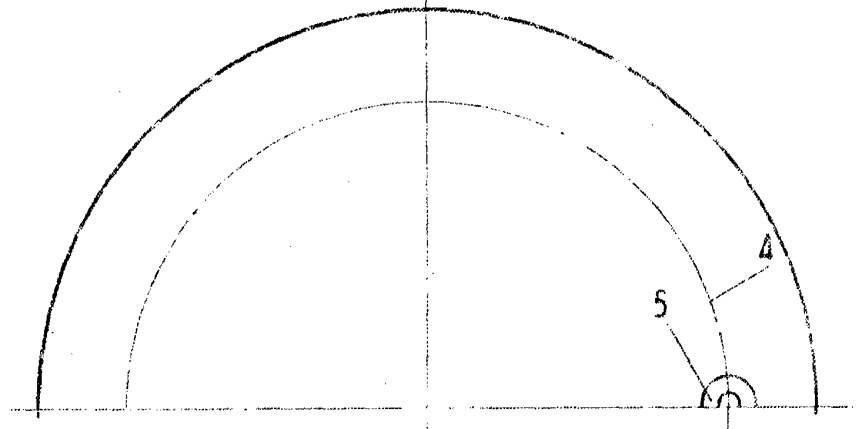
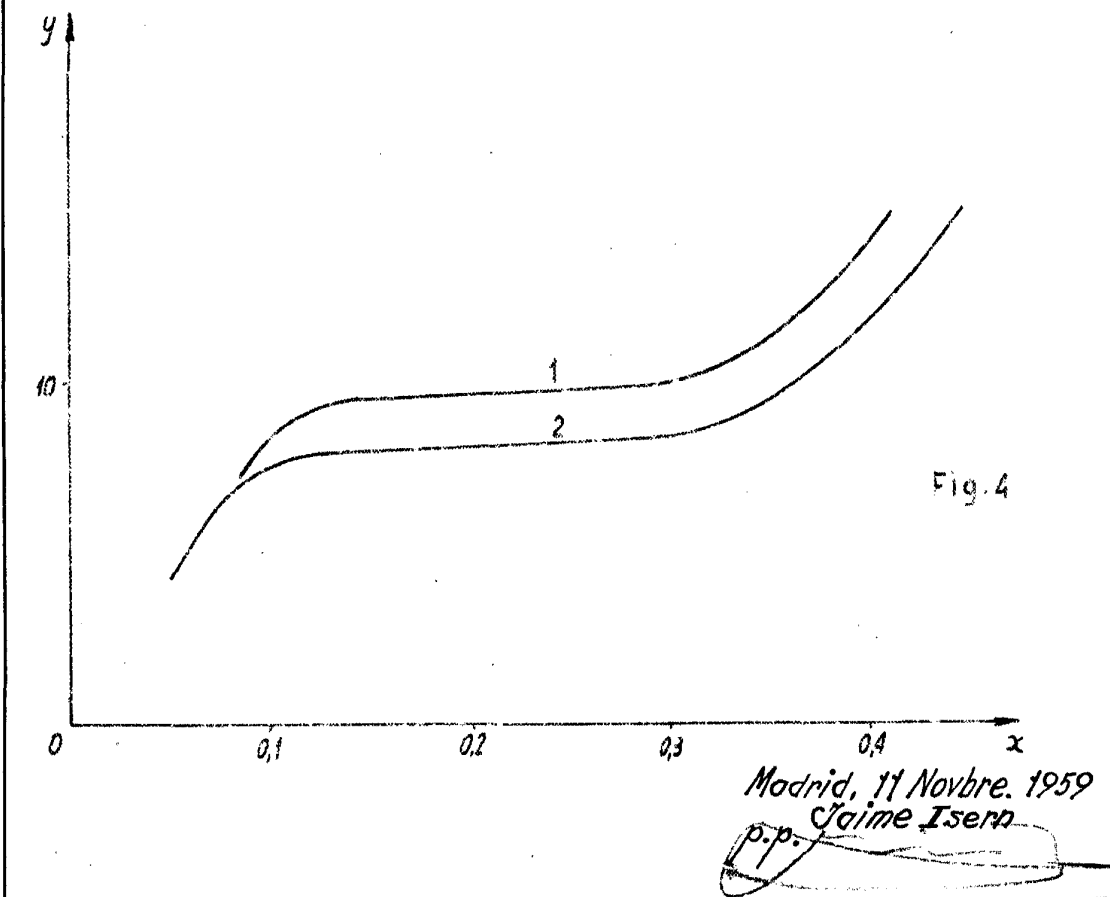
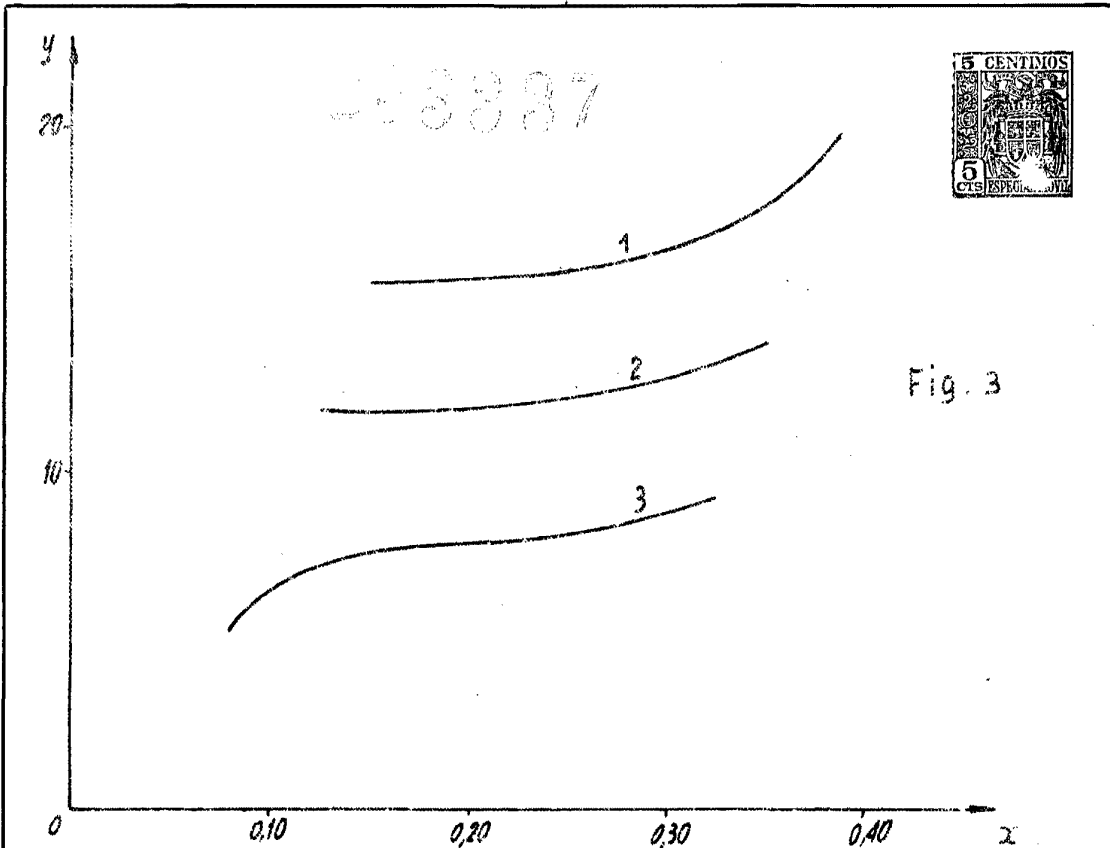


Fig 2'

Madrid, 11 Novbre. 1959
Jaime Isern

p.p.



228837

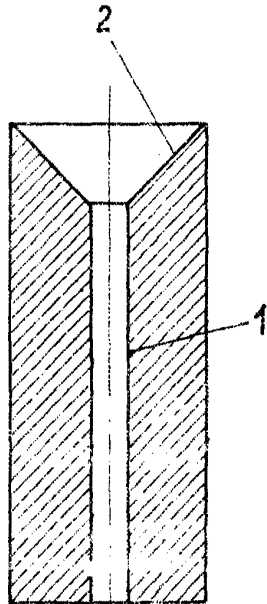


Fig. 5

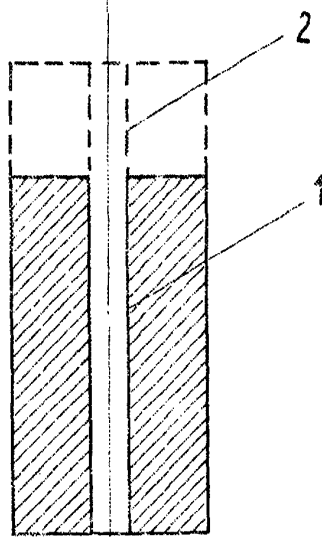


Fig. 6

Madrid, 11 Novbre. 1959

Jaime Isern

p.p.

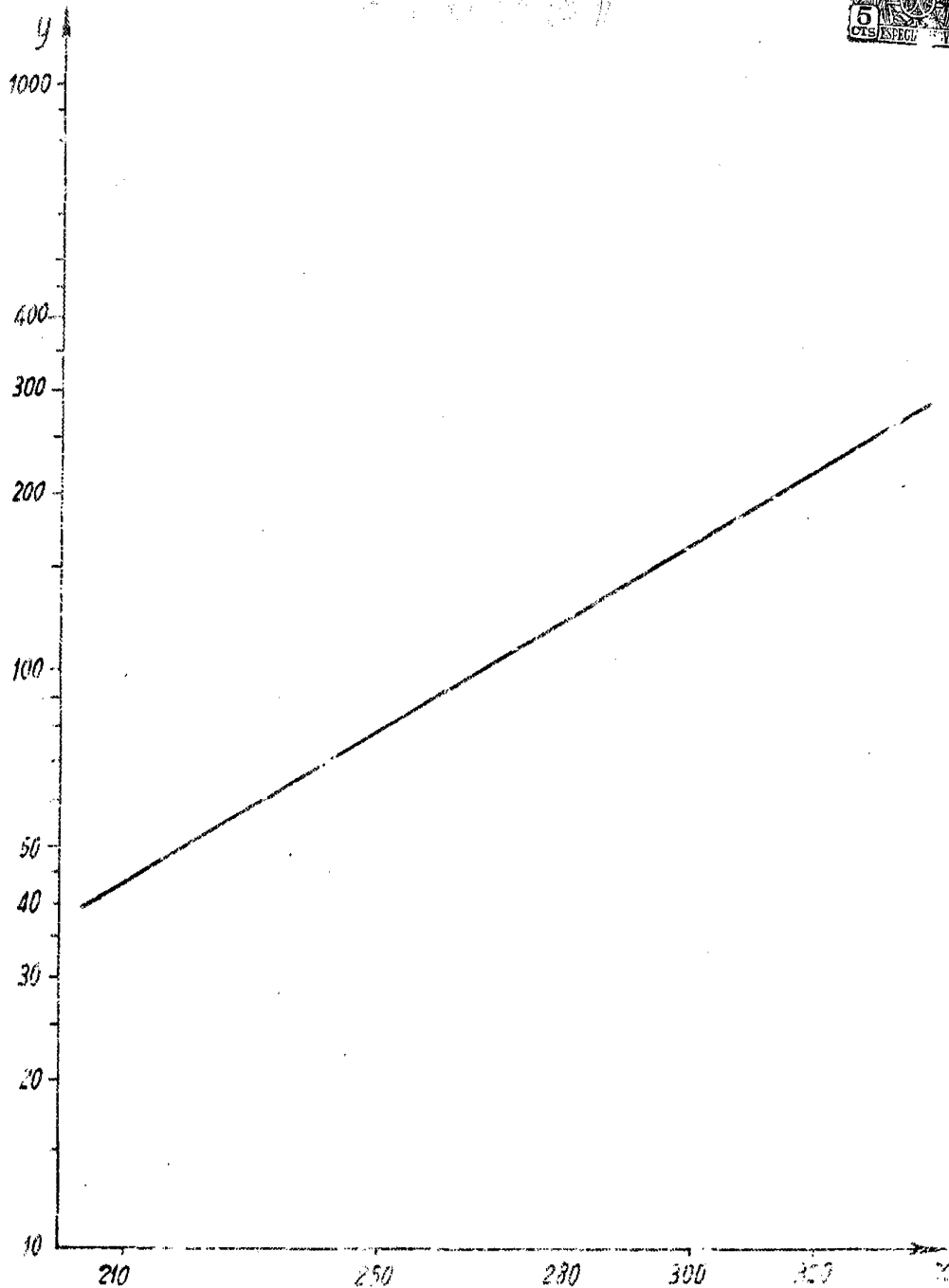


Fig. 7

Madrid, 11 Novbre. 1959

p.p. Jaime Isern

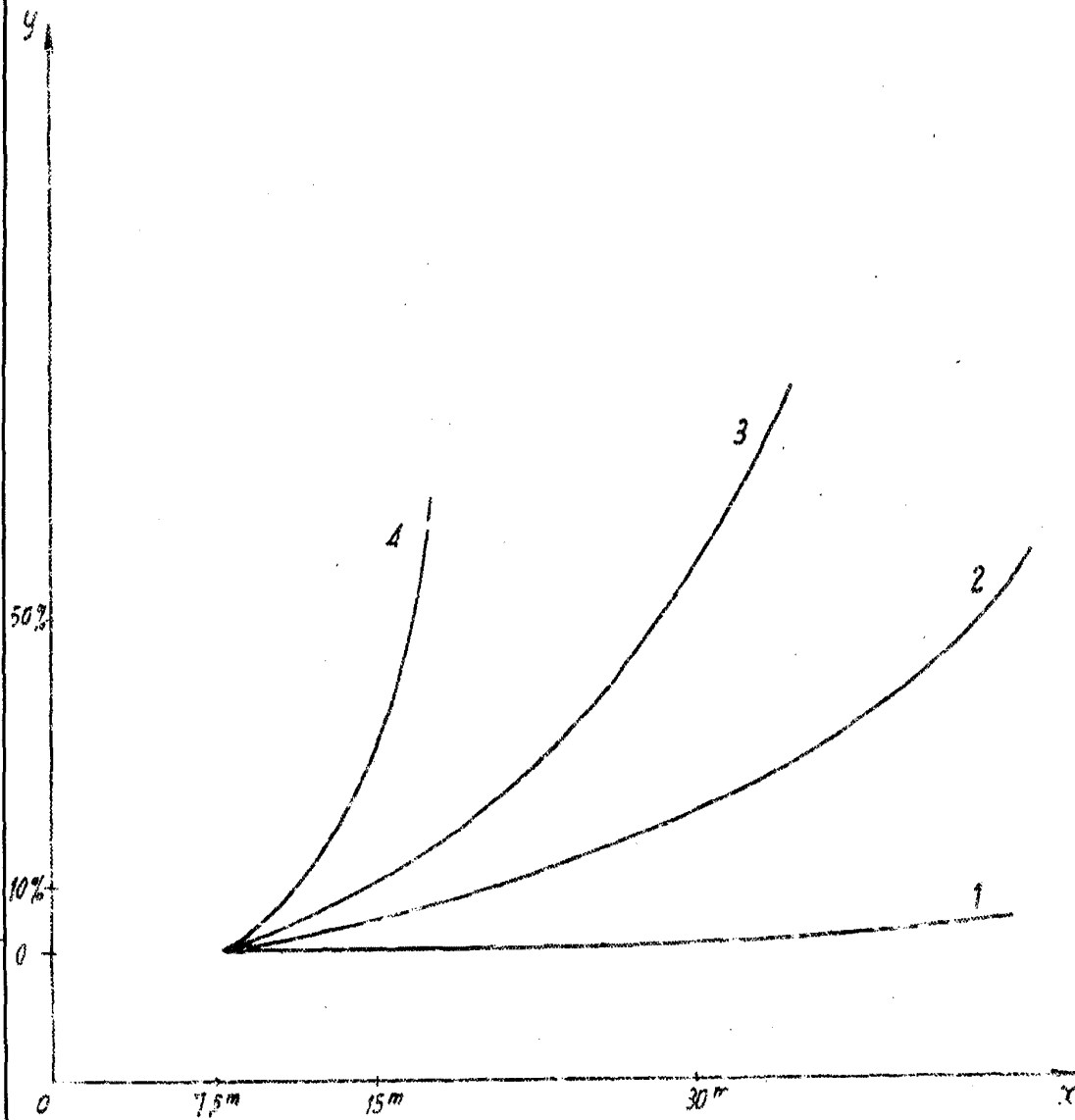


Fig. 8

Madrid, 11 Novbre. 1959
Jaime Isern

p.p.